

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-326849

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

| | | |
|----------------------------|------------------|----------------------------------------------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
| G02C 7/04 | | G02C 7/04 |
| C08F 2/02 | | C08F 2/02 |
| 8/00 | | 8/00 |
| 30/08 | | 30/08 |
| 299/08 | | 299/08 |
| 審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全12頁) | | |
| (21) 出願番号 | 特願平10-138988 | (71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 平成10年(1998)5月20日 | (72) 発明者 中村 正孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 下山 直樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72) 発明者 横田 満 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内 |

(54) 【発明の名称】 眼用レンズ用ポリマーの製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高い酸素透過性を有するとともに表面の水濡れ性が良い眼用レンズ用ポリマーを得るための、眼用レンズ用ポリマーの製造法を提供する。

【解決手段】 シロキサニル基を有するモノマーを必須の重合成分として含む共重合体からなる眼用レンズ用ポリマーを、有機酸または有機酸溶液に接触させ、さらに必要に応じ塩基性条件下で処理し、さらに加熱水処理する眼用レンズ用ポリマーの製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シロキサニル基を有するモノマーを必須の重合成分として含むポリマーを、有機酸または有機酸溶液に接触させることを特徴とする眼用レンズ用ポリマーの製造法。

【請求項 2】 前記有機酸溶液が、有機酸水溶液または有機酸アルコール溶液であることを特徴とする請求項 1 記載の眼用レンズ用ポリマーの製造法。

【請求項 3】 前記ポリマーを、さらに塩基性条件下で処理することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の眼用 10 レンズ用ポリマーの製造法。

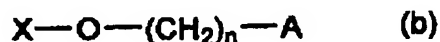
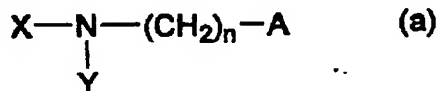
【請求項 4】 前記ポリマーを、さらに加熱水処理することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の眼用レンズ用ポリマーの製造法。

【請求項 5】 前記有機酸が、炭素数 1 ～ 2 0 の有機カルボン酸および炭素数 1 ～ 2 0 の有機スルホン酸から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の眼用レンズ用ポリマーの製造

法。

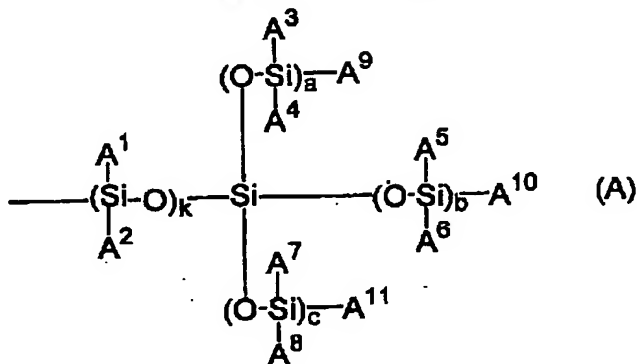
【請求項 6】 前記シロキサニル基を有するモノマーが、下記式 (a) または下記式 (b) で表されるモノマーであることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の眼用レンズ用ポリマーの製造法。

【化 1】



【式 (a) および式 (b) 中、A は下記式 (A) で表される置換基を表す。X は炭素炭素不飽和結合を有する基を表す。Y は水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。n は 1 ～ 1 0 の整数を表す。】

【化 2】



【式 (A) 中、A¹ ～ A¹¹ はそれぞれが互いに独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す。k は 0 ～ 2 0 0 の整数を表し、a、b、c はそれぞれが互いに独立に 0 ～ 2 0 の整数を表す。ただし k = a = b = c = 0 の場合は除く。】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コンタクトレンズ、眼内レンズおよび人工角膜などの眼用レンズに好適 40 に用いられる眼用レンズ用ポリマーの製造法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年高い酸素透過性を有する眼用レンズ用ポリマーとして、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレートなどのシロキサニル基含有メタクリレートや変性ポリシロキサンを一成分とするポリマーが開発され利用されている（特開昭 6 0 - 1 4 2 3 2 4 号公報および特開昭 5 4 - 2 4 0 4 7 号公報）。

【0 0 0 3】 しかしながら、これらのモノマーないしマ 50

クロマーからなるポリマーは、酸素透過性を向上させる目的で導入されているシロキサニル基ないしポリシロキサン成分の影響で、表面の水濡れ性が悪く、眼用レンズ用ポリマーとしては好ましいものではなかった。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来技術の欠点を解決しようとするものであり、高い酸素透過性を有するとともに表面の水濡れ性に優れた眼用レンズ用ポリマーの製造法を提供することを目的とする。

【0 0 0 5】

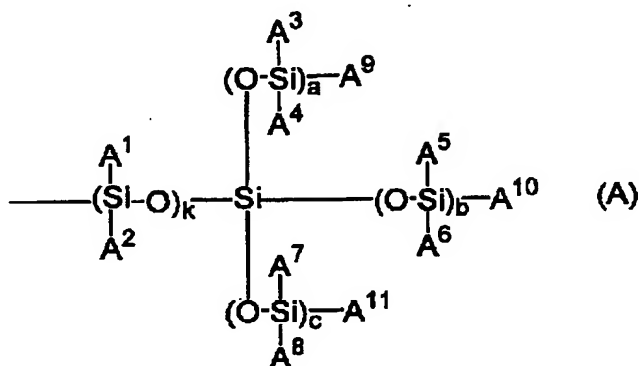
【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討した結果、酸素透過性に優れた眼用レンズ用ポリマーを特定の方法で製造することによって、酸素透過性を大きく損なうことなく表面に高い水濡れ性を付与できることを見出し、本発明に到った。

【0 0 0 6】 すなわち、本発明の眼用レンズ用ポリマーの製造法は、シロキサニル基を有するモノマーを必須の重合成分として含むポリマーを、有機酸または有機酸溶液に接触させることを特徴とする眼用レンズ用ポリマー

の製造法であり、本発明においては、さらに必要に応じ、このように製造されたポリマーを、塩基性条件下で処理すること、さらに加熱水処理することが好ましい態様として含まれる。

【0007】また、本発明では、前記有機酸溶液が、有機酸水溶液または有機酸アルコール溶液であることが好ましく、また前記有機酸が、炭素数1～20の有機カルボン酸および炭素数1～20の有機スルホン酸から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。さらに、本発明の眼用レンズ用ポリマーの製造法においては、前記シロキサニル基を有するモノマーが、下記式(a)または下記式(b)で表されるモノマーであることが好ましい態様として包含される。

【0008】



【式(A)中、A¹～A¹¹はそれぞれが互いに独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す。kは0～200の整数を表し、a、b、cはそれぞれが互いに独立に0～20の整数を表す。ただしk=a=b=c=0の場合は除く。】

【0009】

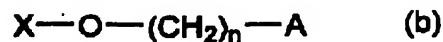
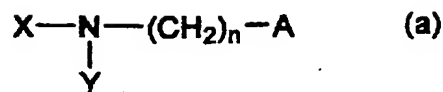
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0010】本発明は、シロキサニル基を有するモノマーを必須の重合成分として含む共重合体からなる眼用レンズ用ポリマーに適用が可能である。

【0011】本発明においてシロキサニル基とは、少なくとも1つのSi-O-Si結合を有する基を表す。

【0012】かかるシロキサニル基を有するモノマーとしては、シロキサニル基と炭素炭素不飽和結合を有する化合物が使用可能である。シロキサニル基を有するモノ

【化3】



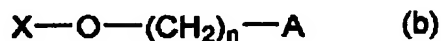
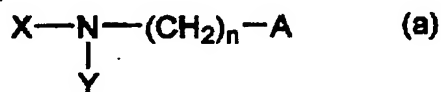
【式(a)および式(b)中、Aは下記式(A)で表される置換基を表す。Xは炭素炭素不飽和結合を有する基を表す。Yは水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。nは1～10の整数を表す。】

【化4】

マーとしては、下記式(a)または下記式(b)で表されるモノマーが好ましく用いられる。

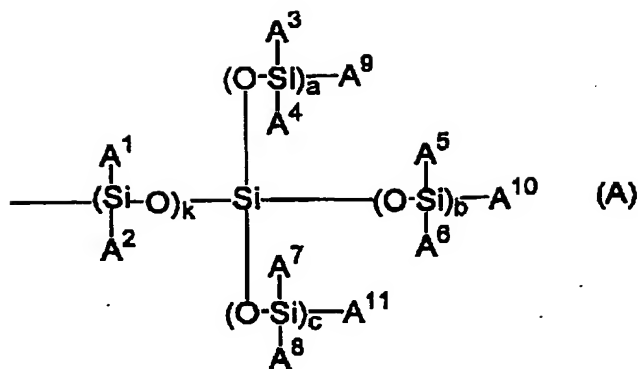
【0013】

【化5】



【式(a)および式(b)中、Aは下記式(A)で表される置換基を表す。Xは炭素炭素不飽和結合を有する基を表す。Yは水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。nは1～10の整数を表す。】

【化6】



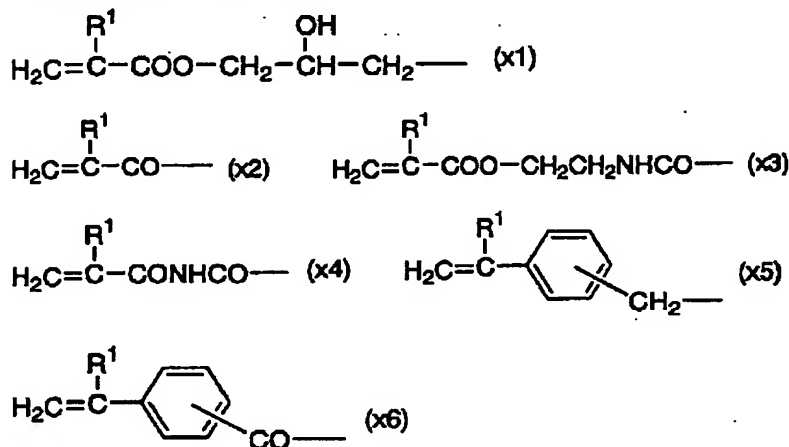
〔式(A)中、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^{11}$ はそれぞれが互いに独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表す。 k は0~200の整数を表し、 a 、 b 、 c はそれぞれが互いに独立に0~20の整数を表す。ただし $k=a=b=c=0$ の場合は除く。〕

式(a)および式(b)中、 X は炭素炭素不飽和結合を有する基を表すが、その好適な具体例を例示すれば、下

記式(x1)~(x6)で表される置換基であり、中でもモノマーの製造の容易さの点で好ましいのは式(x2)で表される置換基であり、高い水濡れ性を付与できる点で好ましいのは式(x1)および式(x5)で表される置換基である。

〔0014〕

〔化7〕

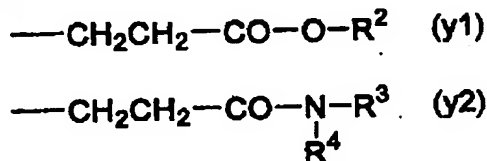


〔式(x1)~(x6)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す。〕

式(a)および式(b)中、 Y は水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。置換されていてもよいアルキル基としては、直鎖状であっても分枝状であっても特に限定されるものではないが、炭素数1~20のものが好ましく、具体的にはヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシペンチル基、5-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシヘキシル基、6-ヒドロキシヘキシル基、3-メトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-エトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、および下記式(y1)および(y2)で表される置換基を挙げることができる。

〔0015〕

〔化8〕

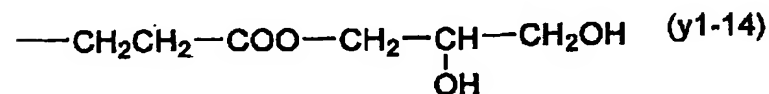
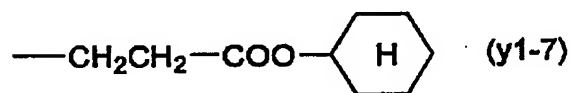
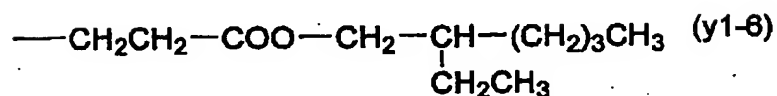
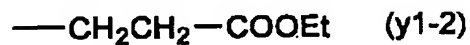
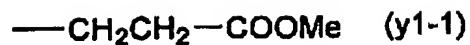


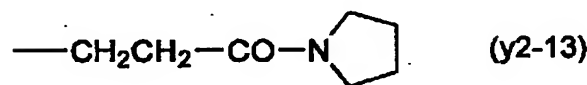
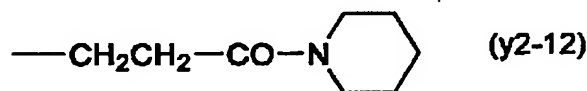
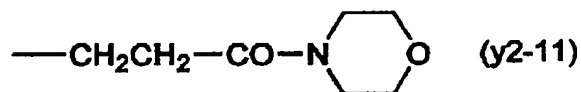
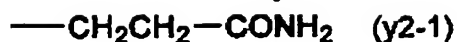
〔式(y1)および式(y2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアリール基からなる群から選ばれた置換基を表す。また R^3 と R^4 は互いに結合してN原子を含む環を形成してもよい。〕

式(y1)および式(y2)で表される置換基をさらに具体的に例示するなら、下記式(y1-1)~(y1-14)および下記式(y2-1)~(y2-15)で表される置換基が挙げられる。

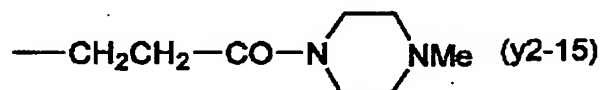
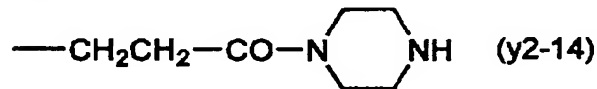
〔0016〕

50 〔化9〕





【化 11】



〔式 (y1-10) および式 (y1-13) 中、i は 3 ~ 8 の整数を表す。〕

また、置換されていてもよいアリール基としては特に限定されるものではないが、炭素数 6 ~ 20 のものが好ましく、特に好ましい基として、具体的には 4-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基などが挙げられる。

【0017】式 (a) および式 (b) 中、n は 1 ~ 10 の整数を表すが、好ましくは 1 ~ 5 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 3 の整数、最も好ましくは 3 である。

【0018】また、式 (A) 中、A' ~ A'' はそれぞれが互いに独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表すが、その具体的な例としては水素原子、メチル基、エチル基、ブ

ロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基を挙げることができる。

【0019】式 (A) 中、k は 0 ~ 200 の整数であるが、好ましくは 0 ~ 50、さらに好ましくは 0 ~ 10 である。a、b、c はそれぞれが互いに独立に 0 ~ 20 の整数であるが、好ましくは a、b、c がそれぞれが互いに独立に 0 ~ 5 の整数である。k = 0 の場合は、好ましくは a = b = c = 1 または a = b = 1 かつ c = 0 である。

【0020】式 (A) で表される置換基の中で、工業的に比較的安価に入手できることから特に好適なものは、トリス (トリメチルシロキシ) シリル基、ビス (トリメチルシロキシ) メチルシリル基、ポリジメチルシロキサン基、ポリメチルシロキサン基、およびポリ-コーメチルシロキサン-ジメチルシロキサン基などである。

【0021】本発明に適用可能な眼用レンズ用ポリマーは、さらに他のモノマーを共重成分として含むことができる。その場合の共重成分としては、共重合可能であれば何ら制限はなく、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、アリール基、ビニル基および他の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを使用することができる。

【0022】以下、その例をいくつか挙げるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールビス(メタ)アクリレート、トリメチロールプロタントリス(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス(メタ)アクリレート、両末端に炭素炭素不飽和結合を有するシロキサンマクロマーなどの多官能(メタ)アクリレート類、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレートなどのハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジn-プロピルアクリルアミド、N, N-ジイソプロピルアクリルアミド、N, N-ジn-ブチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-メチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルピリジン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニルモノマー、マレイミド類、およびN-

ビニルピロリドンなどのヘテロ環ビニルモノマーなどである。

【0023】本発明に適用可能な眼用レンズ用ポリマーは、1分子中に2個以上の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを共重合成分として含むことが好ましい。本発明の製造法を適用すると、眼用レンズ用ポリマーの機械物性が低下する場合があるが、そのような場合には1分子中に2個以上の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを共重合成分として含ませることにより、機械物性低下を低減または防止することができる。機械物性低下を低減または防止するためには、1分子中に2個以上の共重合可能な炭素炭素不飽和結合を有するモノマーを共重合成分として0.5重量%以上含むことが好ましく、3重量%以上がより好ましく、5重量%以上がさらに好ましい。

【0024】また、本発明に適用可能な眼用レンズ用ポリマーにおいては、高い酸素透過性を確保するという点からは、シロキサニル基を有するモノマーの共重合比率は、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、最も好ましくは60重量%以上である。

【0025】本発明に適用可能な眼用レンズ用ポリマーは、紫外線吸収剤や色素、着色剤などを含むものでもよい。また重合性基を有する紫外線吸収剤や色素、着色剤を、共重合した形で含有してもよい。

【0026】本発明に適用可能な眼用レンズ用ポリマーの重合方法、成形方法としては、公知の方法を使用することができる。例えば、眼用レンズ用ポリマーを、一旦、丸棒や板状等に重合、成形しこれを切削加工等によって所望の形状に加工する方法、モールド重合法、およびスピンキャスト重合法などである。

【0027】本発明は、シロキサニル基を有するモノマーを必須の重合成分として含む共重合体からなる眼用レンズ用ポリマーを、有機酸または有機酸溶液に接触させることを特徴とする。

【0028】本発明において使用可能な有機酸としては、特に制限はないが、入手が容易でかつ大きな改質効果が得られやすいという点で、炭素数1~20の有機カルボン酸および炭素数1~20の有機スルホン酸が好適である。

【0029】炭素数1~20の有機カルボン酸として好ましい例を挙げれば、各種アミノ酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ビニル安息香酸、けい皮酸、サリチル酸、マレイン酸、フマル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ショウノウ酸、ナフトエ酸、トルイル酸、フル酸、テン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、グリコール酸、乳酸、グリ

セリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、トロパ酸、アニス酸、バニリン酸、ペラトルム酸、プロトカテク酸および没食子酸などである。また、炭素数1~20の有機スルホン酸として好ましい例を挙げれば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などである。有機酸は2種以上を混合して使用することも可能である。

【0030】本発明において、有機酸溶液を使用する場合、溶媒としては、無機、有機の各種溶媒を使用することができる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタントリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。これらの中でも眼用レンズ用ポリマーの機械物性を低下させにくいという点で好ましいのは水および各種アルコール類である。溶媒としては2種類以上の物質の混合物も使用可能である。

【0031】有機酸溶液の濃度は、改質効果の大きさの点で、0.1重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましく、5重量%以上が最も好ましい。有機酸溶液の濃度が0.1重量%未満の場合は得られる改質効果が十分でないため好ましくない。

【0032】本発明において使用される有機酸または有機酸溶液は、有機酸および溶媒以外の成分を含んでもよい。特に塩基性化合物を含む場合には大きな改質効果が得られる場合がある。その場合は、溶解性の点で溶媒として水またはアルコール類を使用することが好ましい。塩基性化合物の好適な例としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、各種炭酸塩、各種

ホウ酸塩、各種リン酸塩、アンモニア、各種アンモニウム塩、各種アミン類などを挙げることができる。これらの中でも塩基性の強い化合物が好適であり、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、アンモニア、水酸化テトラアルキルアンモニウム、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン-5, 1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジンなどが最も好適である。

【0033】本発明において、眼用レンズ用ポリマーを有機酸または有機酸溶液に接触させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、有機酸または有機酸溶液に眼用レンズ用ポリマーを浸漬する方法、眼用レンズ用ポリマーに有機酸または有機酸溶液を噴霧する方法、眼用レンズ用ポリマーに有機酸または有機酸溶液をヘラ、刷毛等で塗布する方法、眼用レンズ用ポリマーに有機酸または有機酸溶液をスピンコート法やディップコート法で塗布する方法などを挙げることができる。

【0034】本発明において、眼用レンズ用ポリマーを有機酸または有機酸溶液に接触させる際の温度は特に限定されないが、通常-50℃～300℃程度の温度範囲内で行なわれ、作業性を考慮すると-10℃～150℃の温度範囲がより好ましく、-5℃～60℃が最も好ましい。

【0035】また本発明において、眼用レンズ用ポリマーを有機酸または有機酸溶液に接触させる時間については、有機酸または有機酸溶液の濃度および温度によっても最適時間は変化するが、一般には100時間以内が好ましく、24時間以内がより好ましく、12時間以内が最も好ましい。接触時間が長すぎると、作業性および生産性が悪くなるばかりでなく、酸素透過性の低下や機械物性の低下などの悪影響が出る場合がある。

【0036】本発明において、眼用レンズ用ポリマーは、有機酸または有機酸溶液に接触させた後、洗浄により有機酸を除くことが好ましい。

【0037】洗浄溶媒としては、無機、有機の各種溶媒を使用することができる。例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの各種アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの各種芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、ケロシン、リグロイン、パラフィンなどの各種脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの各種ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジオクチルなどの各種エステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、

トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの各種エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、ジメチルスルホキシドなどの各種非プロトン性極性溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタントリクロロエタン、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、およびフロン系溶媒などである。洗浄溶媒としては2種類以上の溶媒の混合物を使用することもできる。

【0038】また洗浄溶媒は、溶媒以外の成分、例えば無機塩類、界面活性剤、洗浄剤を含有してもよい。

【0039】本発明においては、眼用レンズ用ポリマーを有機酸または有機酸溶液に接触させた後、さらに塩基性条件下で処理することができる。塩基性条件下で処理することによりさらに大きな水濡れ性を付与できる。

【0040】この塩基性条件下での処理の一例としては、有機酸または有機酸溶液で処理された眼用レンズ用ポリマーを塩基性溶液に接触させる方法や、塩基性ガスに接触させる方法が挙げられる。最も簡便に大きな改質効果が得られる方法は、眼用レンズ用ポリマーを塩基性化合物溶液に浸漬する方法である。塩基性化合物の好適な例としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、各種炭酸塩、各種ホウ酸塩、各種リン酸塩、アンモニア、各種アンモニウム塩、各種アミン類などを挙げることができる。また塩基性化合物溶液の溶媒としては、水およびアルコール類が好適である。また塩基性化合物溶液としてはpHが7より大きいpH緩衝液も好ましく使用できる。

【0041】この塩基性条件下での処理の際の温度は特に限定されないが、通常-50℃～300℃程度の温度範囲内で行なわれ、作業性を考えれば-10℃～150℃の温度範囲がより好ましく、-5℃～60℃が最も好ましい。

【0042】かかる塩基性条件下での処理は、前記の洗浄により有機酸を除く処理を兼ねていてもよい。

【0043】また、眼用レンズの保存液としてpHが7～8のpH緩衝液が使用されることがあるが、この場合はこの保存液中での保存が上記の塩基性条件下での処理を兼ねることができる。

【0044】また、塩基性条件下での処理の時間については、特に限定する必要はないが、一般には100時間以内が好ましく、50時間以内がより好ましい。処理時間が長すぎると、作業性および生産性が悪くなるので好ましくない。ただし、前述したように眼用レンズの保存液中での保存が該塩基性条件下での処理を兼ねる場合はこの限りではない。

【0045】本発明においては、さらに加熱水処理を施すことによって、さらに大きな改質効果を得ることがで

きる。本発明において加熱水処理とは、加熱した水分子と接触させる処理を意味する。具体的には、眼用レンズ用ポリマーを水中に浸漬して加熱する方法や、眼用レンズ用ポリマーを加熱水蒸気に暴露する方法などが適用できる。この場合の加熱温度は、50℃～300℃の範囲から選ばれる。加熱温度が100℃を超える場合には、加熱水処理は耐圧容器中で行なうべきである。そして加熱水処理の時間は1分～24時間程度が好ましく、10分～12時間程度がより好ましい。

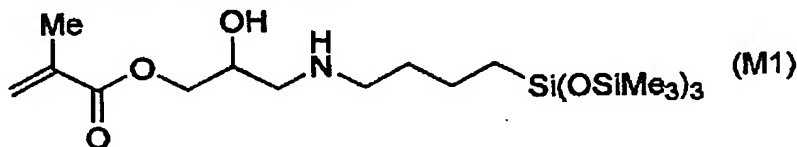
【0046】本発明によって得られる眼用レンズ用ポリマーは、水濡れ性は純水に対する動的接触角（前進時、浸漬速度0.1mm/sec）が90°以下が好ましく、70°以下がより好ましく、65°以下が最も好ましい。また酸素透過性は、酸素透過係数 $[ml(STP) \cdot cm \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1} \cdot mmHg^{-1}]$ が 5.5×10^{-11} 以上が好ましく、 7.5×10^{-11} 以上がより好ましく、 8.5×10^{-11} 以上が最も好ましい。

【0047】また、該眼用レンズ用ポリマーの用途がソフトコンタクトレンズである場合は、本発明によって得られる眼用レンズ用ポリマーの引張弾性率は0.01～30MPaが好ましく、0.1～7MPaがより好ましく、0.4～1.5MPaが最も好ましい。

【0048】本発明の眼用レンズ用ポリマーは、コンタクトレンズ、眼内レンズおよび人工角膜などの眼用レンズに好適である。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。



【合成例2】 式(M2)で表される化合物の合成
1Lのナス型フラスコに、メチルアクリレート(48.2g, 0.56mol)、3-アミノプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン(200g, 0.56mol)、および酢酸エチル(250ml)を加えて室温で7日間攪拌した。反応終了後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を除去した後、減圧蒸留を行ない透明な液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、式(M2)で表される化合物であることを確認した。

【0056】

【化13】

い。

【0050】〔測定方法〕各実施例および各比較例における各種特性値の測定は、以下に示す方法で行なった。

【0051】(1) プロトン核磁気共鳴スペクトル
日本電子社製のEX270型を用いて測定した。溶媒にクロロホルム-dを使用した。

【0052】(2) 動的接触角
サンプルとして、5mm×10mm×0.2mm程度のサイズのフィルム状のサンプルを使用し、レスカ社製のWET-6000型を用いて前進時の動的接触角を測定した。浸漬速度は0.1mm/sec、浸漬深さは7mmとした。

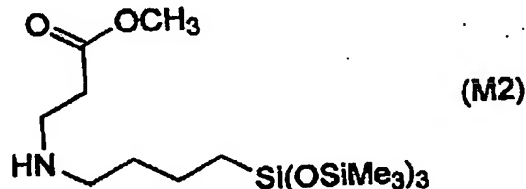
【0053】(3) 酸素透過係数
理化精機工業社製の製科研式フィルム酸素透過率系を用いて35℃の水中にてフィルム状サンプルの酸素透過係数を測定した。

【0054】〔合成例1〕 式(M1)で表される化合物を主成分とするモノマーの合成

100mlのナス型フラスコに、メタクリル酸グリシジル(12.1g, 0.085mol)、および3-アミノプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン(30.0g, 0.085mol)を加えて60℃で8時間攪拌した。この反応生成物のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、下記式(M1)で表される化合物を主成分とするモノマーであることを確認した。

【0055】

【化12】

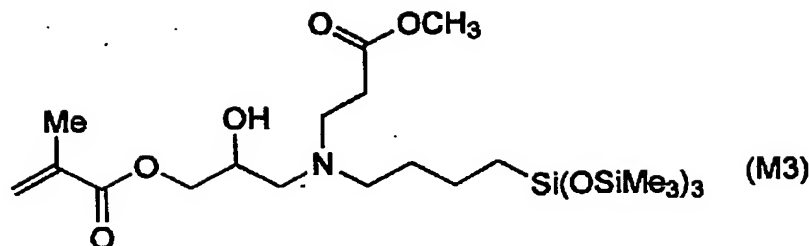


【合成例3】 式(M3)で表される化合物を主成分とするモノマーの合成

200mlのナス型フラスコに、式(M2)の化合物(88.0g, 0.20mol)、およびグリシジルメタクリレート(29.9g, 0.21mol)を加えて60℃で18時間攪拌した。反応終了後、減圧下、60℃で5時間かけて揮発成分を除去した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、式(M3)で表される化合物を主成分とするモノマーであることを確認した。

【0057】

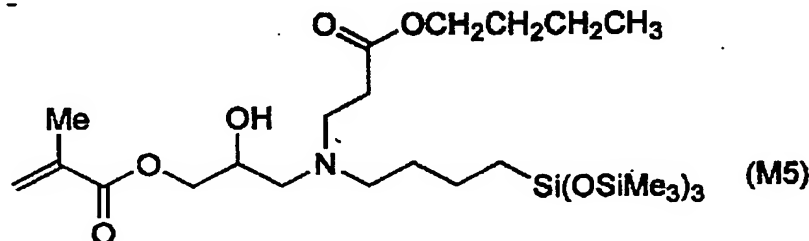
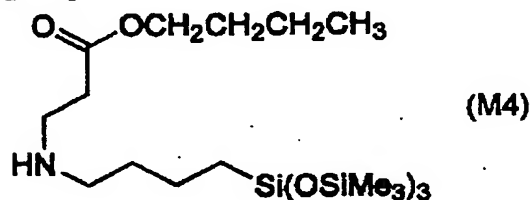
【化 1 4】



〔合成例 4〕 式 (M 4) で表される化合物の合成
 1 L のナス型フラスコに、ブチルアクリレート (71.8 g, 0.56 mol)、3-アミノプロピルトリス (トリメチルシロキシ) シラン (200 g, 0.56 mol)、および酢酸エチル (250 ml) を加えて室温で 7 日間攪拌した。反応終了後、ロータリーバキュームエバポレーターを用いて溶媒を除去した後、減圧蒸留を行ない透明な液体を得た。この液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、式 (M 4) で表される化合物であることを確認した。

【0058】

【化 1 5】



〔重合例 1〕 式 (M 1) で表される化合物を主成分とするモノマー (100 重量部、合成例 1) およびトリエチレングリコールジメタクリレート (5 重量部) を均一に混合し、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (0.1 重量部) を添加した後、このモノマ混合物をアルゴン雰囲気下で脱気し、ガラス板間に注入し、密封した。まず 100℃ で 4 時間重合させ、続いて 100℃ から 40℃ まで 3.5 時間かけて降温させた後、40℃ で 2 時間以上保持し、眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプルを得た。

【0060】 〔重合例 2〕 式 (M 3) で表される化合物を主成分とするモノマー (85 重量部、合成例 3)、N, N-ジメチルアクリルアミド (15 重量部) およびトリエチレングリコールジメタクリレート (5 重量部)

10 〔合成例 5〕 式 (M 5) で表される化合物を主成分とするモノマーの合成

200 ml のナス型フラスコに、式 (M 4) の化合物 (96.4 g, 0.20 mol)、およびグリシジルメタクリレート (29.9 g, 0.21 mol) を加えて 60℃ で 18 時間攪拌した。反応終了後、減圧下、60℃ で 5 時間かけて揮発成分を除去した。得られた液体のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定し分析した結果、式 (M 5) で表される化合物を主成分とするモノマーであることを確認した。

20 【0059】

【化 1 6】

を均一に混合し、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (0.1 重量部) を添加した後、このモノマ混合物をアルゴン雰囲気下で脱気し、ガラス板間に注入し、密封した。まず 100℃ で 4 時間重合させ、続いて 100℃ から 40℃ まで 3.5 時間かけて降温させた後、40℃ で 2 時間以上保持し、眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプルを得た。

【0061】 〔重合例 3〕 式 (M 3) で表される化合物を主成分とするモノマー (85 重量部、合成例 3) のかわりに式 (M 5) で表される化合物を主成分とするモノマー (85 重量部、合成例 5) を使用した以外は重合例 2 と同様に行って、眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプルを得た。

50 【0062】 〔重合例 4〕 トリス (トリメチルシロキ

シ) シリルプロピルメタクリレート (60重量部)、
N, N-ジメチルアクリルアミド (40重量部) および
トリエチレングリコールジメタクリレート (5重量部)
を均一に混合し、重合開始剤として2, 2'-アゾビス
-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (0.1重量
部) を添加した後、このモノマ混合物をアルゴン雰囲気
下で脱気し、ガラス板間に注入し、密封した。まず10
0℃で4時間重合させ、続いて100℃から40℃まで
3.5時間かけて降温させた後、40℃で2時間以上保
持し、眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプルを得
た。

【0063】〔重合例5〕トリス (トリメチルシロキ
シ) シリルプロピルメタクリレート (60重量部) のか
わりにN-〔トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロ
ピル〕アクリルアミド (60重量部) を使用した以外は
重合例4と同様に行なって、眼用レンズ用ポリマーのフ
ィルム状サンプルを得た。

【0064】〔実施例1〕重合例1で得られた眼用レン
ズ用ポリマーのフィルム状サンプルを、アクリル酸の5
0重量%水溶液に室温で24時間浸漬した。その後純水
に浸漬し、さらに純水でリンスした。1M水酸化ナトリ
ウム水溶液中に40℃で15分間浸漬した。次に純水に
浸漬し、超音波洗浄器による洗浄 (5分間) を2回行な
った。純水は洗浄が終了する度に交換した。

【0065】得られたサンプルをホウ酸/ホウ酸ナトリ
ウム系のpH7.2の緩衝液 (以下“緩衝液A”と略
す) に浸漬し、室温で24時間放置した。得られたサン
プルの純水に対する動的接触角および酸素透過係数を測
定した。高い酸素透過性と優れた表面の水濡れ性を有し
ていることが分かった。結果を表1に示した。

【0066】〔実施例2〕アクリル酸の50重量%水溶
液のかわりにプロピオン酸の50重量%水溶液を使用し
た以外は実施例1と同様に行なった。高い酸素透過性と
優れた表面の水濡れ性を有していることが分かった。結
果を表1に示した。

【0067】〔実施例3〕重合例1で得られた眼用レン
ズ用ポリマーのフィルム状サンプルのかわりに、重合例

4で得られた眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプ
ルを使用した以外は実施例1と同様に行なった。高い酸素
透過性と優れた表面の水濡れ性を有していることが分か
った。結果を表1に示した。

【0068】〔実施例4〕重合例1で得られた眼用レン
ズ用ポリマーのフィルム状サンプルのかわりに、重合例
5で得られた眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプ
ルを使用した以外は実施例1と同様に行なった。高い酸
素透過性と優れた表面の水濡れ性を有していることが分
かった。結果を表1に示した。

【0069】〔実施例5〕重合例2で得られた眼用レン
ズ用ポリマーのフィルム状サンプルを、アクリル酸と
0.1M水酸化ナトリウム水溶液の混合物 (重量比1/
1) に室温で24時間浸漬した。その後純水に浸漬し、
さらに純水でリンスした。純水に浸漬しオートクレーブ
中で120℃で30分間加熱処理を行なった。

【0070】得られたサンプルを緩衝液Aに浸漬し、室
温で24時間放置した。得られたサンプルの純水に対す
る動的接触角および酸素透過係数を測定した。高い酸素
透過性と優れた表面の水濡れ性を有していることが分か
った。結果を表1に示した。

【0071】〔実施例6〕重合例2で得られた眼用レン
ズ用ポリマーのフィルム状サンプルのかわりに、重合例
3で得られた眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプ
ルを使用した以外は実施例5と同様に行なった。高い酸
素透過性と優れた表面の水濡れ性を有していることが分
かった。結果を表1に示した。

【0072】〔比較例1~5〕重合例1~5で得られた
眼用レンズ用ポリマーのフィルム状サンプルを、特別な
処理を施すことなく緩衝液Aに浸漬し、室温で24時間
放置した。

【0073】これらのサンプルの純水に対する動的接触
角および酸素透過係数をそれぞれ測定した。これらのサ
ンプルは、高い酸素透過性を有していたが、表面の水濡
れ性に劣っていた。結果を表1に示した。

【0074】

【表1】

表 1 動的接触角および酸素透過係数の測定結果

| | 改質を行った フィルム状サンプル | 動的接触角 ($^{\circ}$) | 酸素透過係数 [ml(STP)cm \cdot cm $^{-2}\cdot$ sec $^{-1}\cdot$ mmHg $^{-1}$] |
|-------|---------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 実施例 1 | 重合例 1 | 68 | 85×10^{-11} |
| 実施例 2 | 重合例 1 | 59 | 85×10^{-11} |
| 実施例 3 | 重合例 4 | 55 | 70×10^{-11} |
| 実施例 4 | 重合例 5 | 55 | 70×10^{-11} |
| 実施例 5 | 重合例 2 | 62 | 65×10^{-11} |
| 実施例 6 | 重合例 3 | 61 | 65×10^{-11} |
| 比較例 1 | 重合例 1 | 96 | 180×10^{-11} |
| 比較例 2 | 重合例 2 | 95 | 90×10^{-11} |
| 比較例 3 | 重合例 3 | 91 | 85×10^{-11} |
| 比較例 4 | 重合例 4 | 100 | 70×10^{-11} |
| 比較例 5 | 重合例 5 | 96 | 70×10^{-11} |

【 0 0 7 5 】

【発明の効果】本発明によれば、高い酸素透過性を有す

るとともに表面の水濡れ性が良い眼用レンズ用ポリマーを得ることができる。